 ©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Zur Theorie des Volta'schen Fundamentalversuches.

(Ausgeführt im physikalischen Cabinete der Wiener Universität.)

Von Dr. **Franz Exner,**
Professor der Physik an der Universität in Wien.

Obgleich der Zusammenhang elektrischer Erscheinungen mit chemischen Processen durch verschiedene Arbeiten der letzten Jahrzehnte hervorgehoben wurde, so gilt doch bis heutigen Tages die Volta'sche Contacttheorie mit ziemlicher Allgemeinheit. Das mag vielleicht dem Umstande zuzuschreiben sein, dass man die Elektricitätserregung durch Contact für eine der bestbegründeten Thatsachen hält; es wird Aufgabe der vorliegenden Abhandlung sein, zu zeigen, dass diese Annahme eine ungerechtfertigte ist, und dass der Volta'sche Fundamentalversuch sich durch die Contacttheorie nicht, wohl aber durch die chemische Theorie erklären lässt.

In einer früheren Arbeit[1] über die Ursache der Elektricitätsentwickelung beim Contact heterogener Metalle habe ich gezeigt, dass zwischen der chemischen Einwirkung, die die Metalle seitens der umgebenden Luft erfahren, und den bei Berührung erzeugten Potentialdifferenzen auch numerisch eine vollständige Übereinstimmung besteht; es erübrigt noch auf die Art der Entstehung dieser Potentialdifferenz näher einzugehen. In der eben genannten Arbeit wurde nur der Fall betrachtet, dass während der Berührung zweier Metalle die chemische Einwirkung, und somit auch die Entwickelung von Elektricität fortdauert, und gezeigt, dass die daraus resultirende Vertheilung derselben der Erfahrung entspricht. Es kann aber auch der Fall vorkommen, dass die Berührung der beiden Metalle nur eine momentane ist, so dass

[1] Wiener Ak. Sitzb., LXXX.

die, während dieser kurzen Zeit etwa durch Oxydation erzeugte Elektricität an Menge viel zu gering ist, um einen irgend wahrnehmbaren Effect zu erzielen. Dieser Fall liegt z. B. beim Volta-'schen Fundamentalversuche vor; es wird aus dem Nachfolgenden hervorgehen, dass auch in dieser Hinsicht die chemische Theorie die einzig befriedigende Erklärung gibt. Zugleich wird sich aber ergeben, dass man mit der Anwendung eines Condensators — wie dies eben beim Volta'schen Versuche der Fall ist — ein neues Phänomen in den Versuch einführt, ein Phänomen, das mit der ursprünglichen Frage nach der Wirkung des Contactes zweier Metalle (die keinen Condensator mit einander bilden) gar nichts zu thun hat.

Es wird daher gerechtfertigt erscheinen, wenn ich bei Behandlung dieser Frage zunächst mit jenen Versuchen beginne, die sich ohne Anwendung eines Condensators anstellen lassen.

Ältere diesbezügliche Versuche von W. Thomson mit einem aus Zink und Kupfer construirten Ringelektrometer stimmen ihrer Natur nach vollkommen mit dem Volta'schen Versuche überein und wird demnach Gelegenheit sein, im Anschlusse an diesen auf dieselben zurückzukommen.

Erst seit Einführung des Elektrometers ist man überhaupt im Stande Versuche über die Contactelektricität ohne Anwendung eines Condensators auszuführen. Die bewegliche Nadel eines Quadrantenelektrometers hat eine bestimmte Ruhelage zufolge eines bestimmten Potentials, das wir kurz das Potential der Erde nennen und als Null bezeichnen. Ändert sich aus irgend einer Ursache das Potential der Nadel, so ändert sich entsprechend die Induction zwischen ihr und den geladenen Quadranten und dem zu Folge auch ihre Lage. Eine jede Änderung des Potentials der Nadel wird somit durch eine Ablenkung derselben ersichtlich werden, sofern nur diese Änderung eine gewisse Grösse erreicht, die von der Construction des Instrumentes abhängt.

Zu den nachfolgenden Versuchen wurde ein Branly'sches Quadrantenelektrometer verwendet, dessen Quadrantenpaare mit den beiden Polen einer Zamboni'schen Säule in Verbindung waren; die Nadel wurde durch eine Leitung mit den zu untersuchenden Körpern in Contact gesetzt, die Ablesung geschah mittelst Fernrohr und Spiegel.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Es entsteht zunächst die Frage, ob das Elektrometer einen Ausschlag anzeigt, wenn man die Nadel statt mit der Erde mit irgend einem Metalle verbindet. Stellt man den Versuch so an, dass man ein Stück Zink oder Magnesium in die Hand nimmt und damit den Elektrometerdraht berührt, so erhält man allerdings einen Ausschlag, aber man überzeugt sich auf den ersten Blick, dass man es hier nicht mit einer Wirkung der Contactelektricität zu thun hat, sondern mit der Wirkung eines galvanischen Elementes, das durch das Metall und die Feuchtigkeit der Hand gebildet wird. Wäre der Ausschlag eine Folge der Contactwirkung, so müsste er für Magnesium positiv, für Zink negativ sein, da das Aluminium der Elektrometernadel in der Spannungsreihe zwischen Magnesium und Zink steht. Der Ausschlag ist aber in beiden Fällen negativ und zwar für Magnesium stärker in dem Maasse als dasselbe auch von Wasser stärker angegriffen wird. Dass man es hier nicht mit Contactwirkung zu thun hat, ersieht man auch daraus, dass nur durch die Ableitung mit der Hand ein Ausschlag erzielt wird, nicht aber sobald man das Zn oder Mg metallisch mit der Erde verbindet oder es isolirt am Electrometer prüft. Derartige Versuche, wobei eine Berührung der Metalle mit Leitern zweiter Ordnung stattfindet, fallen somit auch ausser das Bereich der vorliegenden Untersuchung.

Verbindet man die Nadel des Elektrometers mit einer grossen Kupferplatte, die isolirt aufgestellt ist, so erfolgt keinerlei Ausschlag (dessgleichen wenn die Platte aus irgend einem anderen Metalle besteht). Dafür kann man zweierlei Gründe geltend machen: erstens es findet durch diese Verbindung des Aluminiums mit Kupfer keine Potentialänderung in ersterem statt, oder es ist dieselbe zu gering, um vom Elektrometer angezeigt zu werden. Der folgende Versuch gibt hierüber Aufschluss.

I. Versuch. — Es wurden zwei Bleche aus Zink und Kupfer jedes von circa 4600□Ctm. Oberfläche isolirt aufgestellt; verbindet man das eine oder das andere, nachdem es zur Erde abgeleitet war, mit dem Elektrometer, so erhält man absolut keinen Ausschlag.

Es kann bei ganz frisch geputzten Zinkplatten zuweilen vorkommen, wenigstens wenn sie sehr beträchtliche Dimensionen haben, dass sie am Elektrometer einen kleinen Ausschlag geben;

das tritt ein, wenn sie bei fortschreitender Oxydation in der Luft längere Zeit isolirt gestanden, doch kann man diesen Effect schon desshalb nicht mit einer etwaigen Contactwirkung verwechseln, weil derselbe vollkommen verschwindet, sobald man das Zink unmittelhar vor dem Versuche ableitet.

Es wurde darauf das Kupferblech mit dem Cu-Pole eines Daniell'schen Elementes verbunden und dessen Zn-Pol zur Erde geleitet. Dadurch nimmt das Kupfer das Potential 1 Daniell an. (Nach der Contacttheorie sogar ein noch Geringeres.) Trennt man nun das Kupfer vom Elemente und bringt es ans Elektrometer, so erhält man einen ganz beträchtlichen Ausschlag, im vorliegenden Falle von 27 Skalentheilen. Wurde das Kupferblech statt mit dem Cu mit dem Zn des Daniell verbunden, so ergab sich nachher am Elektrometer der Ausschlag — 27 Sk. (Die Vorzeichen drücken zugleich die Art der beobachteten Elektricität aus.) Daraus folgt nebenbei, wenn man die bisherige Anschauung und Schreibweise der Contacttheorie beibehält:

$$\mathrm{Zn \mid F + F \mid Cu = - Cu \mid F - F \quad Zn - Zn \quad Cu}$$
$$\text{oder } \mathrm{Zn \quad Cu = 0}$$

wenn man für die Flüssigkeiten des Elementes einfach den Buchstaben F setzt, und die Wechselwirkung der beiden Flüssigkeiten auf einander wie üblich vernachlässigt. Im Übrigen zeigt der Versuch, dass die Potentialdifferenz von 1 Daniell zwischen Elektrometernadel und Kupferplatte hinreicht, um bei ihrer Verbindung einen beträchtlichen Ausschlag hervorzurufen; da der Werth Al|Cu ungefähr von der Grösse eines Daniell's ist, so müsste man also auch bei Verbindung der Nadel mit dem vorher abgeleiteten Kupfer noch einen sehr bemerkbaren Ausschlag erhalten. Da dies nicht der Fall ist, so folgt daraus, dass die Aluminiumnadel durch die Verbindung mit dem Kupfer ihr Potential nicht geändert hat, d. h. dass der Werth Al | Cu eine ganz andere Bedeutung hat, als ihm die Contacttheorie zulegt, eine Bedeutung, die aus der unten folgenden Theorie des Volta'schen Fundementalversuches deutlich werden wird. Die eben besprochenen Versuche ergeben natürlich genau dasselbe Resultat, wenn man statt der Kupferplatte die Zinkplatte verwendet, ich unterlasse es daher, die Zahlen dafür anzugeben.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Verbindet man die isolirt aufgestellten Zn- und Cu-Bleche metallisch mit einander und prüft dann das eine oder andere am Elektrometer, so ist das Resultat absolut Null. Es tritt also weder eine Potentialänderung der Nadel ein, wenn man sie mit einem vorher abgeleiteten Metalle verbindet, noch ändert das Cu sein Potential durch die Berührung mit Zn.

Es folgt daraus, dass entweder alle Metalle, ob mit einander in Contact oder nicht, dasselbe Potential haben, — welche Auffassung sich als die richtige herausstellen wird — oder dass einem jeden Metalle, das einmal mit einem anderen oder der Erde in Berührung war, ein bestimmtes Potentialniveau zukommt das, wenn das Volta'sche Spannungsgesetz gilt, nicht durch den Contact mit einem anderen Metalle alterirt wird. Würde z. B. dem Zn der Potentialwerth P entsprechen, dem Kupfer p, so wäre Zn | Cu = P — p und bei der Berührung beider würde eben die Contactkraft die beiden Potentiale auf dem ursprünglichen Niveau erhalten, so dass keine Veränderung eintritt. Das Potential der Elektrometernadel könnte somit durch keine Verbindung mit irgend einem Metalle geändert werden. Diese Form müsste die Contacttheorie ohne Zweifel annehmen, um nicht sofort auf Widersprüche zu stossen. Es lässt sich aber leicht der Nachweis liefern, dass sie auch so nicht im Stande ist, zur Aufklärung der Erscheinungen beizutragen.

Wenn ein Metall, z. B. Kupfer, im abgeleiteten Zustande das Potential p, Zink dagegen das Potential P hat, so dass der bekannte Ausdruck Zn | Cu = P — p wird, so fragt es sich, welcher Ursache denn diese Potentialdifferenz zwischen Erde und Metall zuzuschreiben ist. Dass die Contacttheorie eine solche Differenz annehmen muss, ist selbstverständlich, da die Erde als Leiter gilt; fraglich ist nur, ob dieselbe dabei als Leiter erster oder zweiter Ordnung angesehen werden muss, d. h. als ein Körper, der dem Spannungsgesetze gehorcht oder nicht. Verfolgt man diese Alternative weiter, so gelangt man zu dem Resultate, dass die eine wie die andere Annahme unstatthaft ist. Was versteht man denn eigentlich unter dem Ausdrucke „zur Erde ableiten"? Darunter versteht man in der Regel die Herstellung einer metallischen Verbindung zwischen dem abzuleitenden Körper und der Gas- oder Wasserleitung, die ihrerseits durch mehr oder minder grosse

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Strecken von Gemäuer zum feuchten Erdreich führt. Dass die Erde kurzweg wie ein der Spannungsreihe angehöriger Körper wirke, wird wohl Niemand ohne Weiteres wahrscheinlich finden, vielmehr ist es gewiss, dass wenigstens die Enden der metallischen Ableitungen von Leitern zweiter Ordnung umgeben sind. Man würde also zunächst erwarten, dass die Erde wie ein solcher, der Spannungsreihe nicht angehörender Leiter wirke. Dem ist aber nicht so. Ich beschränke mich darauf, folgende zwei Thatsachen anzuführen. Die von mir benützte Gasleitung bestand aus Eisenröhren, die Wasserleitung aus Bleiröhren. Wurde nun das Elektrometer einmal durch die Gas-, dann durch die Wasserleitung mit der Erde verbunden, so war die Ruhelage in beiden Fällen absolut dieselbe. Bezeichnet man die Erdfeuchtigkeit durch F, so hat man das Potential der Nadel im ersten Falle gleich $F \mid Fe + Fe \mid Al$, im zweiten gleich $F \mid Pb + Pb \mid Al$; wenn nun F kein der Spannungsreihe angehörender Körper ist, so sind die beiden Werthe nicht gleich, und zwar sollte sich ein sehr beträchtlicher Unterschied ergeben. Das Experiment ergibt aber für diesen den Werth 0. Die zweite, hier anzuführende Thatsache ist folgende: Ein Condensator, bestehend aus einer Zink- und einer Kupferplatte, gab nach directer metallischer Schliessung am Elektrometer einen Ausschlag von 35 Skalentheilen und zwar im Sinne positiver Elektrisirung, wenn das Zink geprüft wurde. Nun wurde bei gleicher Plattendistanz, wie zuvor, das Zink mit der Wasserleitung, das Kupfer mit der Gasleitung verbunden, und die dadurch erzeugte Ladung des Condensators abermals gemessen; das Zink gab wieder 35 Skalentheile, also genau die gleiche Ladung wie bei directer metallischer Schliessung. Aus dem Umstande aber, dass die Verbindung der beiden Condensatorplatten durch ein Stück Erde genau so wirkt, wie eine metallische Verbindung, folgt mit Nothwendigkeit, dass, wenn man sich auf den Boden der Contacttheorie stellt, man in allen diesbezüglichen Fragen die Erde als einen der Spannungsreihe angehörenden Körper zu betrachten hat. Dieser Satz hat vielleicht weniger innere Unwahrscheinlichkeit, als es auf den ersten Blick erscheint. Die Enden der metallischen Leitungen tauchen allerdings in Wasser (wenn es erlaubt ist, für die Erdfeuchtigkeit kurzweg Wasser zu setzen), allein sie führen aus demselben nicht isolirt heraus, sondern passiren noch eine je

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

nach Umständen kleinere oder grössere Reihe trockener, mit dem Erdboden verbundener Leiter, wie z. B. das Gemäuer; wenn auch letzteres gewiss noch an vielen Stellen durch Wasser mit dem Metalle verbunden ist, so genügen doch einige wenige, trockene Berührungen schon, um die Metallleitung auf das Potential der Erde zu bringen, oder nach der Contacttheorie, auf ein für jedes Metall um eine constante Grösse davon verschiedenes. Würde die Erdleitung aus Eisen z. B. bis zur Berührungsstelle mit Wasser isolirt geführt werden, dann würde selbstverständlich das Potential ihres äusseren Endes auch von dem der Erde verschieden sein; ist sie aber an irgend einem Punkte ihres Verlaufes mit der Erde in trockener Verbindung, so nimmt sie eben das Potential der Erde an, und ich behaupte, dass eine Zink- und eine Kupferplatte, die durch irgend welche metallische Leitungen (ohne Einschaltung eines Elektrolyten) mit irgend zwei Punkten der Erde verbunden sind, sich auch auf demselben Potentialniveau befinden (vorausgesetzt natürlich, dass die Erde an allen Punkten dasselbe Potential hat).

Die Contacttheoretiker dagegen sind, wie wir eben gesehen haben, zu der Annahme gezwungen, dass in diesem Falle das Zink und das Kupfer eine Potentialdifferenz gleich Zn | Cu haben, d. h. dass die Erde wie ein Körper der Spannungsreihe wirkt. Ohne diese Annahme wäre die oben angeführte Thatsache vom Standpunkte der Contacttheorie aus, ganz unerklärbar, die Thatsache, dass ein Zink-Kupfer-Condensator sich voll ladet, wenn man beide Platten mit verschiedenen Punkten der Erde verbindet.

Nachdem der Begriff des Ableitens zur Erde soweit klar gelegt ist, kann ich an die Mittheilung der weiteren Versuche gehen, die übrigens auch zeigen werden, dass die Contacttheorie auf unlösbare Widersprüche stösst, mag sie die Erde als einen Leiter erster oder zweiter Ordnung ansetzen.

II. Versuch. — Jene Operation, die man kurz das Graduiren eines Elektrometers nennt, hätte längst auf die Unhaltbarkeit der bisherigen Ansicht aufmerksam machen sollen. Es lässt sich in der That schwer einsehen, wie so man, wenn es eine Contactelektricität gibt, das Elektrometer in der üblichen Weise zu Messungen verwenden kann. Es ist bekannt, dass bei diesen Instrumenten die Ausschläge, wenigstens innerhalb gewisser

Grenzen, den Potentialen proportional sind, bis zu welchen die Nadel geladen wird. Ich verband den Zn-Pol eines Daniell mit der Erde, den Cu-Pol mit der Elektrometernadel; der Ausschlag betrug in zwei Messungen 24·7 und 24·5 Sk. im Mittel, also 24·6 Sk. Ein zweites Daniell'sches Element in gleicher Weise geprüft, gab 24·5 und 24·5, im Mittel, somit 24·5 Sk. Beide Beobachtungen zusammen ergaben demnach für 1 Daniell 24·55 Sk. Nun wurden beide Elemente hinter einander verbunden und der Ausschlag beobachtet, er war 49·1 und 48·9, im Mittel 49·0 Sk., das ist das Doppelte des Effectes eines einzelnen Elementes. Bezeichnen wir den letzteren mit A, so gibt die Contacttheorie folgende Gleichungen, worin E für die Erde und F für die Flüssigkeiten des Elementes gesetzt sind. Es ist

$$E \mid Zn + Zn \mid F + F \mid Cu + Cu \mid Al = A$$

und

$$E \mid Zn + Zn \mid F + F \mid Cu + Cu \mid Zn + Zn \mid F + F \mid Cu + Cu \mid Al = 2A$$

oder

$$Cu \mid Zn = E \mid Zn + Cu \mid Al \qquad .1)$$

oder

$$E \mid Zn + Zn \mid Cu + Cu \mid Al = 0$$

oder

$$E \mid Zn + Zn \mid Al = 0 \qquad .2)$$

Diese Gleichung würde offenbar auch noch bestehen, wenn die Nadel des Elektrometers aus irgend einem anderen Metalle gemacht wäre als Aluminium, denn auch ein solches Instrument würde caeteris paribus für das doppelte Potential den doppelten Ausschlag geben. Es würde also neben der Gleichung

$$E \mid Zn + Zn \mid Al = 0$$

auch noch für ein Instrument, dessen Nadel z. B. aus Kupfer bestünde, die Gleichung gelten

$$E \mid Zn + Zn \mid Cu = 0$$

was nur möglich ist, wenn die einzelnen Werthe gleich 0 sind.

Da übrigens die Contacttheorie, wie oben gezeigt wurde, die Erde als einen Körper der Spannungsreihe betrachten muss, so folgt aus 2) auch $E \mid Al = 0$ und wenn die Spannung zwischen Erde und Aluminium Null ist, dann ist sie es offenbar auch für jedes andere Mettal, z. B. für Zink; dann folgt aus 1) aber, dass

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Cu | Zn = Cu | Al ist, mit anderen Worten, dass es eine Contactelektricität nicht gibt.

Es wird in einer folgenden Publication Gelegenheit sein, zu zeigen, dass in einer Reihe von Leitern, wie z. B. E|Zn|F|Cu|Al das Potentialniveau nur an einer Stelle unstetig ist, nämlich an der Berührungsfläche von Zn und Flüssigkeit — eben dort, wo der chemische Process sich abspielt — und dass demnach an Stelle der obigen, von der Contacttheorie geforderten Gleichungen die folgenden treten:

$$Zn \mid F = A \text{ und } Zn \mid F + Zn \mid F = 2\,A$$

was eben mit der Erfahrung im Einklange steht.

Zur weiteren Prüfung der Contacttheorie wurden folgende Versuche ausgeführt.

III. Versuch. — Eine Zink- und eine Kupferplatte bildeten in bestimmter, und während des ganzen Versuches constanter Distanz von einander einen Luftcondensator. Es wurde die Elektrometernadel mit dem Kupfer verbunden, dieses zur Erde geleitet und gleichzeitig der Condensator in sich metallisch geschlossen. Dadurch ist derselbe geladen, allein die Ladungen beider Platten sind gebunden, so lange deren Distanz unverändert bleibt. Wird daher die Condensatorsschliessung und die Erdleitung unterbrochen, so dass das Zink isolirt und das Kupfer mit dem Elektrometer verbunden ist, so erfolgt kein Ausschlag, da das Kupfer das Potential Null hat. Gleicher Weise bleibt das Elektrometer in Ruhe, wenn man die Zinkplatte ableitet. Da die Contacttheorie zwischen dem Zn und Cu des Condensators das Bestehen einer Potentialdifferenz annimmt, so sollte man in diesem Falle einen Ausschlag erwarten, entsprechend Zn | Cu, da durch das Ableiten das Potential des Zn von dem Werthe Zn|Cu auf Null gebracht und gleichzeitig das Potentialniveau der Kupferplatte entsprechend geändert wird. Da dies nicht eintritt, so muss man entweder nach der Contacttheorie die Erde als einen Körper der Spannungsreihe ansehen, oder nach der chemischen Theorie annehmen, dass die Metalle des Condensators bei directer Schliessung sich auf demselben Potentiale befinden. So viel ist gewiss, so lange die beiden Platten sich in unveränderter Lage befinden, herrscht zwischen ihnen eine constante Potentialdifferenz (nach der Contacttheorie = Cu | Zn,

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

nach der chemischen Theorie = 0) und jede Änderung des Potentials der Zinkplatte muss sich durch einen Ausschlag des mit der Kupferplatte verbundenen Elektrometers kund geben.

Es wurde nun der Kupferpol eines Daniell'schen Elementes zur Erde geleitet und dessen Zink mit der, übrigens isolirten Zinkplatte des Condensators verbunden. Dadurch ändert sich das Potential des letzteren und somit auch das der Kupferplatte; das Elektrometer zeigt in Folge dessen einen Ausschlag von — 20 Sk. Nun wurde das Element entfernt, und der Condensator wieder wie anfangs hergerichtet, d. h. ohne an der Plattendistanz etwas zu ändern durch directe Schliessung, unter gleichzeitiger Ableitung, geladen. Es wurde jetzt die Zinkplatte mit dem Elektrometer verbunden, die Ruhelage ist natürlich genau dieselbe wie bei Verbindung mit Cu. Während nun wieder der Cu-Pol des Daniell zur Erde geleitet war, wurde sein Zn-Pol mit dem Cu des Condensators verbunden; das Elektrometer gab — 20 Sk. Da die Ausschläge in beiden Fällen gleich, so waren es auch die Potentialänderungen, und man erhält somit nach der Contacttheorie, wenn wir den Ausschlag mit A bezeichnen:

$$E \mid C + C \mid F + F \mid Zn = A$$

und aus der zweiten Beobachtung

$$E \mid C + C \mid F + F \mid Zn + Zn \mid Cu = A$$

oder

$$Zn \mid Cu = 0.$$

Dass das Elektrometer einmal mit Zn und einmal mit Cu in Contact ist, ändert an der Sache nichts, da es thatsächlich vollkommen gleichgiltig ist, ob man nach der Ladung des Condensators das Zn ableitet und das Cu prüft oder umgekehrt; in beiden Fällen ist der Effect Null.

IV. Versuch. — Mit demselben Condensator wurde in ganz gleicher Weise noch der folgende Versuch gemacht. Leitet man das Cu des Daniell'schen Elementes zur Erde und das Zn zum Zn des Condensators (der wie im vorhergehenden Versuche geladen wurde), so gibt das mit dem Cu desselben verbundene Elektrometer einen Ausschlag von — 20·1 Sk. Wird dagegen der Zn-Pol mit der Erde verbunden, und der Cu-Pol mit der Cu-Platte des Condensators, so gibt das jetzt mit der Zn-Platte verbundene

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Elektrometer den Ausschlag + 20 Sk. Die beiden Ausschläge sind an Grösse merklich gleich. Daraus folgert die Contacttheorie:

$$E \mid Cu + Cu \mid F + F \mid Zn = - A$$

und

$$E \mid Zn + Zn \mid F + F \mid Cu = + A$$

Aus der Verbindung beider Gleichungen folgt:

$$E \mid Cu + E \mid Zn = 0$$

Diese Gleichung kann nur bestehen, wenn die Erde in der Spannungsreihe genau in der Mitte zwischen Kupfer und Zink steht, oder wenn die Werthe E | Cu und E | Zn einzeln gleich Null sind; ich glaube das Letztere.

V. Versuch. — Zu ganz analogen Resultaten gelangt man auch ohne Anwendung des Zink-Kupfer-Condensators wenn man die Induction untersucht, die zwischen zwei gleichartigen Metallplatten auftritt, sobald die eine mit dem Pole des Daniell'schen Elementes, die andere mit dem Elektrometer in Verbindung gesetzt wird. Zu diesem Zwecke verwendete ich zunächst einen Condensator, bestehend aus zwei gleichen Zinkplatten, von einander durch Luft getrennt. Die eine Platte wurde mit dem Elektrometer verbunden, die andere mit der Erde; das Elektrometer ändert natürlich seinen Stand nicht (vorausgesetzt, dass vorher beide Platten unelektrisch waren). Nun wurde letzteres in seiner Verbindung belassen, die zweite Condensatorplatte aber mit dem Cu-Pole des Daniell verbunden und dessen Zn-Pol zur Erde geleitet. Das Elektrometer zeigte einen Ausschlag von +18·0 Sk. Wurde aber das Daniell'sche Element umgekehrt, sein Cu mit der Erde und sein Zn mit der Zinkplatte verbunden, so ergab sich ein Ausschlag gleich —18·2 Sk. also an Grösse merklich derselbe. Aus beiden Beobachtungen folgt:

$$E \mid Zn + Zn \mid F + F \mid Cu + Cu \mid Zn = + A$$

und

$$E \mid Cu + Cu \mid F + F \mid Zn = - A.$$

Somit

$$E \mid Zn + E \mid Cu + Cu \mid Zn = 0 \ldots \quad .1)$$

An Stelle des Condensators aus Zink wurde nun ein solcher aus zwei gleichen Kupferplatten gesetzt und im Übrigen ganz die-

selben Beobachtungen angestellt. Wurde vom Daniell der Cu-Pol zur Erde und der Zn-Pol zum Condensator geleitet, so war der Ausschlag $= -29{\cdot}0$ Sk. und bei umgekehrter Einschaltung des Elementes $= +29{\cdot}2$ Sk., also beide Werthe wieder merklich gleich. Daraus folgert die Contacttheorie:

$$E \mid Cu + Cu \mid F + F \mid Zn + Zn \mid Cu = -A$$

und

$$E \mid Zn + Zn \mid F + F \mid Cu = +A$$

oder

$$E \mid Cu + E \mid Zn + Zn \mid Cu = 0 \ldots\ldots \quad .2)$$

Aus 1) und 2) folgt aber $Cu \mid Zn = Zn \mid Cu$ oder $Zn \mid Cu = 0$.

Es ist natürlich ganz gleichgiltig, durch welche Metalle das Cu und das Zn jeweilig zur Erde geleitet werden; und da bei den vorstehenden Versuchen immer dieselbe Erdleitung benutzt wurde, so folgt daraus auch, dass es ganz indifferent ist, ob man die Erde als einen Leiter der Spannungsreihe ansieht oder nicht in Bezug auf das Potential, das ein mit ihr verbundenes Metall annimmt. Mögen die Werthe $E \mid Cu$ und $E \mid Zn$ der vorstehenden Gleichungen so beschaffen sein, dass dabei die Erde als ein Körper der Spannungsreihe fungirt oder nicht, das ist vollkommen gleichgiltig und alterirt in keiner Weise das Resultat $Zn \mid Cu = 0$. In Wahrheit ist eben $E \mid Zn = E \mid Cu = Zn \mid Cu = 0$.

Wenn im Vorstehenden gezeigt wurde, dass an der Trennungsfläche zweier Metalle eine Contactkraft nicht existirt, so bleibt noch zu erörtern, woher es denn komme, dass die Existenz einer solchen sich einer allgemeinen Annahme erfreut. Geht man der Sache auf den Grund, so findet sich, dass die Contacttheorie eine von Volta ad hoc gemachte Hypothese ist, deren Ziel es war, die beim Volta'schen Fundamentalversuche unzweifelhaft eintretende Elektricitätsentwicklung zu erklären, und seither hat man sich daran gewöhnt, den Fundamentalversuch umgekehrt als einen Beweis für die Existenz der Contactkraft zu betrachten. Da man vor Anwendung der Elektrometer nicht im Stande war, die Existenz kleiner Electricitätsmengen ohne Zuhilfenahme des Condensators nachzuweisen, so ist es erklärlich, dass im Laufe

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

der Zeit wirklich dieser Fundamentalversuch zum Beweise erhoben wurde. Dass beim Volta'schen Versuche Elektricität erzeugt wird, sowie auch eine bestimmte Potentialdifferenz der beiden Platten, ist gewiss; es fragt sich nun, welcher Ursache diese Erscheinung zuzuschreiben ist, wenn nicht der Contactkraft. Es ist bekannt, dass schon De la Rive versucht hat, dafür auf Grund der den Metallen anhaftenden Feuchtigkeitsschichten eine Erklärung zu geben; allein so verdienstlich es gewiss war, auch für den Fundementalversuch vom Standpunkte der chemischen Theorie aus, eine Erklärung zu versuchen, so kann man diese doch aus mehr als einem Grunde nicht acceptiren. Abgesehen von den ganz berechtigten Einwänden, die von Pfaff u. A. dagegen auf Grund des Umstandes erhoben wurden, dass der Versuch auch in vollkommen getrockneten Räumen gelingt, existirt, wie mir scheint, noch ein viel schwererer Einwand. Es liesse sich nämlich die Erklärung De la Rive's wohl vertheidigen, sobald die beiden Platten des Condensators, z. B. Zn und Cu, in dieselbe Feuchtigkeitsschichte tauchen, wie dies allerdings der Fall ist, sobald sie einfach aufeinandergelegt werden. Der Condensator ladet sich aber auch, wenn beide Platten durch eine jedenfalls nicht leitende Luftschichte getrennt, und ausserhalb metallisch verbunden sind; und zwar kann man auf diese Weise denselben beliebig oft laden, also beliebige Quantitäten von Elektricität erzeugen, obwohl während des ganzen Processes die Feuchtigkeitsschichte nur mit dem Zinke in Berührung war. Das wäre aber nicht möglich, denn ein Zink, das in eine übrigens isolirte Flüssigkeit taucht, ladet sich nur einmal mit Electricität, ist diese abgeleitet, so bleibt es unelektrisch und ladet sich erst wieder, nachdem auch die Flüssigkeit abgeleitet wurde. Die Erklärung De la Rive's muss demnach schon aus diesem Grunde als unhaltbar erklärt werden.

Ich will versuchen, im Folgenden eine Theorie des Volta'schen Fundamentalversuches zu geben, die die Existenz einer Contactkraft nicht voraussetzt und sich weder auf eine neue, noch auf eine unbegründete Hypothese stützt. Es ist eine bekannte Thatsache, dass alle oxydirbaren Metalle sich in Luft mit einer Oxydschichte bedecken, und zwar erfolgt die Bildung dieser Überzüge mit einer ganz unglaublichen Geschwindigkeit, wovon man sich

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

erst überzeugt, wenn man eine vollkommen blanke Metallfläche herzustellen versucht. Diese Oxyde sind, wie bekannt, Isolatoren und zwar ausgezeichnete Isolatoren, so dass es oft nicht gelingt, eine Metallplatte mittelst eines Drahtes abzuleiten, wenn nämlich der Ableitungsdraht die Oxydschichte nicht wirklich durchbricht. Die Annahme, die nun gemacht werden soll, ist die, dass bei Bildung dieser Oxyde Elektricität entwickelt wird, eine Annahme, die wohl nicht zu gewagt erscheinen dürfte, wenn man bedenkt, dass jeder galvanische Strom seine Existenz einer derartigen Oxydation verdankt, wenn man ferner bedenkt, dass sich die Elektricitätsentwickelung bei Verbrennung eines Metalles ganz direct am Electrometer verfolgen lässt, und dass schliesslich jeder Thermostrom auf Kosten einer gewissen Wärmemenge entsteht. Es wird also wohl die Annahme gestattet sein, dass bei der Oxydation eines Metalles die verschwundene potentielle (chemische) Energie sich in zweifacher Weise äussert: erstens in der Erzeugung einer gewissen Wärmemenge und zweitens in der Erzeugung gleicher Mengen positiver und negativer Elektricität, welch' letztere bei ihrer Wiedervereinigung genau so viel Wärme entwickeln würden, dass sich zusammen mit der primär entwickelten das Äquivalent für die verlorene chemische Energie ergibt. In welcher Weise sich die Theilung der chemischen Energie in Wärme und Elektricität vollzieht, hängt natürlich ganz von den Versuchsbedingungen ab; es wird in einer anderen Publication Gelegenheit sein, auf diesen gewiss interessanten Punkt zurückzukommen.

Wir sehen, dass im galvanischen Elemente die bei der Oxydation des Zinkes erzeugte negative Elektricität ins Zink, die positive ins Oxyd und mit diesem in die Lösung übergeht. Analog werden wir auch bei trockener Oxydation annehmen müssen, dass das Metall negativ, das Oxyd positiv elektrisch wird. In einer Beziehung besteht aber ein Unterschied: im Elemente hat man es beiderseits mit Leitern der Elektricität zu thun, hier aber mit einer Combination aus einem Leiter und einem Isolator, ein Unterschied, der von Wichtigkeit ist.

Es ist bekannt, dass die elektromotorischen Kräfte zweier Elemente sich verhalten wie die Wärmewerthe der respectiven chemischen Processe, wenn man dieselben auf gleiche Äquivalente

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

bezieht. Dieser Satz, der offenbar auch auf unseren Fall Anwendung hat, wurde bisher in allen Fällen experimentell bestätigt gefunden, aber bewiesen (von W. Thomson) nur insoferne als gezeigt wurde, dass er mit dem Principe von der Erhaltung der Kraft in Einklang steht. Es lässt sich aber leicht zeigen, dass man, die Contacttheorie ganz beiseite lassend, ohne Weiteres zu diesem Satze gelangt. Denken wir uns von zwei verschiedenen Metallen die chemisch äquivalenten Mengen m und M der Oxydation unterworfen; dem ersten Metalle entspreche die Verbrennungswärme q dem zweiten Q. Die von den beiden Massen m und M bei ihrer Verbrennung gelieferten Wärmemengen stünden demnach im Verhältnisse von $q : Q$, wenn alle chemische Energie sich in Wärme verwandelt. Wird dagegen die ganze chemische Energie in Elektricität verwandelt, so resultiren daraus zwei gleiche Mengen; denn zwei beliebig construirte galvanische Elemente liefern gleiche Elektricitätsmengen in jenen Zeiten, in welchen chemisch äquivalente Mengen des angegriffenen Metalles verbraucht werden. Es folgt dies auch aus dem elektrolytischen Gesetze Faraday's, welches beweist, dass eben jene Mengen chemisch äquivalent sind, die gleiche Quantitäten von Elektricität mit sich führen. Wenn demnach aus der Verbrennung der beiden Metallmassen m und M gleiche Elektricitätsmengen resultiren, so kann denselben unmöglich ein gleiches Potentialniveau entsprechen. (Wir denken uns der Einfachheit wegen, den negativen Pol zur Erde geleitet, so dass alle Potentialwerthe positiv sind.) Denn est ist klar, dass durch das Abfliessen dieser Elektricitätsmengen zur Erde, genau dieselben Arbeiten gewonnen werden müssen, wie bei directer Verbrennung von m und M. Fliesst aber die Elektricität (z. B. durch einen Draht) zur Erde, so wird bekanntlich eine Wärmemenge erzeugt, die proportional dem Producte $J.E$ ist, worin J eine der Elektricitätsmenge proportionale Grösse und E das Potential der abfliessenden Elektricität bedeutet. Den beiden erzeugten Elektricitätsmengen werden somit die Producte $J.e$ und $J.E$ entsprechen, da ihre Quantitäten zwar gleich sind, nicht aber ihre Potentiale. Bei ihrem Abfliessen zur Erde leisten sie zwei Arbeiten a und A, für welche somit die Beziehung gilt: $\frac{a}{A} = \frac{J.e}{J.E}$. Und da nach dem Obigen diese Arbeiten

a und A in demselben Verhältnisse zu einander stehen müssen, wie die bei directer Verbrennung von m und M erhaltenen Wärmemengen, letztere aber sich verhalten wie q und Q (die Verbrennungswärmen), so folgt daraus:

$$\frac{a}{A} = \frac{q}{Q} \text{ oder } \frac{J.e}{J.E} = \frac{q}{Q} \text{ oder weiter } \frac{e}{E} = \frac{q}{Q}$$

das heisst: es verhalten sich die erzeugten Potentiale wie die Verbrennungswärmen.

Wir kehren nun zur Betrachtung des elektrischen Zustandes eines oxydirten Metalles zurück. Denken wir uns das Metall etwa von der Form einer Condensatorplatte und ziehen wir nur die Wirkung jener Oxydation in Betracht, die an der Condensatorfläche auftritt. Dem Metalle entspricht eine bestimmte Verbrennungswärme; oxydirt es sich in isolirtem Zustande, so erhält dadurch die Oxydschichte eine Elektricitätsladung von der Spannung $+E$, das Metall eine solche vom Potentiale $-E$, vorausgesetzt, dass die Potentialdifferenz $2E$ der Verbrennungswärme entspricht. Ist das Oxyd ein vollkommener Isolator, so haftet die Elektricität fest an demselben und es ist weder eine Neuvertheilung noch eine Ableitung derselben möglich. Die negative Elektricität des Metalles wird, wenigstens zum grossen Theil, an der Trennungsfläche gebunden, zum Theil über das ganze Metall verbreitet sein. Da solcherweise eine elektrische Doppelschichte von gleichem und entgegengesetztem Potentiale entsteht, so würde die Wirkung nach aussen verschwinden, wenigstens auf Leiter, die sich in so grosser Entfernung befinden, dass dagegen die Distanz der beiden Schichten verschwindet. Wird aber das Metall leitend mit der Erde verbunden, so nimmt es das Potential Null an, wenngleich seine negative Ladung nach wie vor zum grössten Theil gebunden bleibt. Auf einen in der Nähe befindlichen Leiter wird das System aber jetzt wirken, wie eine Metallplatte vom Potential $+E$. Ist der Oxydationsprocess einmal vollendet — und das ist bei allen Versuchen, die man nicht mit specieller Hinsicht auf diesen Punkt anstellt der Fall — und war die Platte schon einmal zur Erde geleitet, so bleibt der eben beschriebene elektrische Zustand stationär, so lange man nicht das Metall auf ein anderes Poten-

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

bezieht. Dieser Satz, der offenbar auch auf unseren Fall Anwendung hat, wurde bisher in allen Fällen experimentell bestätigt gefunden, aber bewiesen (von W. Thomson) nur insoferne als gezeigt wurde, dass er mit dem Principe von der Erhaltung der Kraft in Einklang steht. Es lässt sich aber leicht zeigen, dass man, die Contacttheorie ganz beiseite lassend, ohne Weiteres zu diesem Satze gelangt. Denken wir uns von zwei verschiedenen Metallen die chemisch äquivalenten Mengen m und M der Oxydation unterworfen; dem ersten Metalle entspreche die Verbrennungswärme q dem zweiten Q. Die von den beiden Massen m und M bei ihrer Verbrennung gelieferten Wärmemengen stünden demnach im Verhältnisse von $q : Q$, wenn alle chemische Energie sich in Wärme verwandelt. Wird dagegen die ganze chemische Energie in Elektricität verwandelt, so resultiren daraus zwei gleiche Mengen; denn zwei beliebig construirte galvanische Elemente liefern gleiche Elektricitätsmengen in jenen Zeiten, in welchen chemisch äquivalente Mengen des angegriffenen Metalles verbraucht werden. Es folgt dies auch aus dem elektrolytischen Gesetze Faraday's, welches beweist, dass eben jene Mengen chemisch äquivalent sind, die gleiche Quantitäten von Elektricität mit sich führen. Wenn demnach aus der Verbrennung der beiden Metallmassen m und M gleiche Elektricitätsmengen resultiren, so kann denselben unmöglich ein gleiches Potentialniveau entsprechen. (Wir denken uns der Einfachheit wegen, den negativen Pol zur Erde geleitet, so dass alle Potentialwerthe positiv sind.) Denn est ist klar, dass durch das Abfliessen dieser Elektricitätsmengen zur Erde, genau dieselben Arbeiten gewonnen werden müssen, wie bei directer Verbrennung von m und M. Fliesst aber die Elektricität (z. B. durch einen Draht) zur Erde, so wird bekanntlich eine Wärmemenge erzeugt, die proportional dem Producte $J.E$ ist, worin J eine der Elektricitätsmenge proportionale Grösse und E das Potential der abfliessenden Elektricität bedeutet. Den beiden erzeugten Elektricitätsmengen werden somit die Producte $J.e$ und $J.E$ entsprechen, da ihre Quantitäten zwar gleich sind, nicht aber ihre Potentiale. Bei ihrem Abfliessen zur Erde leisten sie zwei Arbeiten a und A, für welche somit die Beziehung gilt: $\frac{a}{A} = \frac{J.e}{J.E}$. Und da nach dem Obigen diese Arbeiten

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

a und A in demselben Verhältnisse zu einander stehen müssen, wie die bei directer Verbrennung von m und M erhaltenen Wärmemengen, letztere aber sich verhalten wie q und Q (die Verbrennungswärmen), so folgt daraus:

$$\frac{a}{A} = \frac{q}{Q} \text{ oder } \frac{J.e}{J.E} = \frac{q}{Q} \text{ oder weiter } \frac{e}{E} = \frac{q}{Q}$$

das heisst: es verhalten sich die erzeugten Potentiale wie die Verbrennungswärmen.

Wir kehren nun zur Betrachtung des elektrischen Zustandes eines oxydirten Metalles zurück. Denken wir uns das Metall etwa von der Form einer Condensatorplatte und ziehen wir nur die Wirkung jener Oxydation in Betracht, die an der Condensatorfläche auftritt. Dem Metalle entspricht eine bestimmte Verbrennungswärme; oxydirt es sich in isolirtem Zustande, so erhält dadurch die Oxydschichte eine Elektricitätsladung von der Spannung $+E$, das Metall eine solche vom Potentiale $-E$, vorausgesetzt, dass die Potentialdifferenz $2E$ der Verbrennungswärme entspricht. Ist das Oxyd ein vollkommener Isolator, so haftet die Elektricität fest an demselben und es ist weder eine Neuvertheilung noch eine Ableitung derselben möglich. Die negative Elektricität des Metalles wird, wenigstens zum grossen Theil, an der Trennungsfläche gebunden, zum Theil über das ganze Metall verbreitet sein. Da solcherweise eine elektrische Doppelschichte von gleichem und entgegengesetztem Potentiale entsteht, so würde die Wirkung nach aussen verschwinden, wenigstens auf Leiter, die sich in so grosser Entfernung befinden, dass dagegen die Distanz der beiden Schichten verschwindet. Wird aber das Metall leitend mit der Erde verbunden, so nimmt es das Potential Null an, wenngleich seine negative Ladung nach wie vor zum grössten Theil gebunden bleibt. Auf einen in der Nähe befindlichen Leiter wird das System aber jetzt wirken, wie eine Metallplatte vom Potential $+E$. Ist der Oxydationsprocess einmal vollendet — und das ist bei allen Versuchen, die man nicht mit specieller Hinsicht auf diesen Punkt anstellt der Fall — und war die Platte schon einmal zur Erde geleitet, so bleibt der eben beschriebene elektrische Zustand stationär, so lange man nicht das Metall auf ein anderes Poten-

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

tialniveau bringt. Die Dichte der Elektricität auf und in der Oxydschichte ändert sich aber in keinem Fall, da diese als vollkommener Isolator gilt.

Betrachten wir nun den Fall, dass man einer oxydirten und isolirten Zinkscheibe eine isolirte Platinscheibe nähert. Beide Platten sollen vorher zur Erde abgeleitet gewesen sein. Das Platin (das hier als vollkommen reines Metall, ohne Oxydschichte angesehen wird) erhält durch diese Annäherung und die dabei eintretende Induction ein positives Potential, das Zink ein negatives, denn es wird im Platin $-El.$ gebunden und $+El.$ frei; im Zink dagegen wird ein gleicher Betrag der vorher von der positiven Oxydschichte gebundenen $-El.$ frei. Verbindet man beide Metalle durch einen Draht, so gleichen sich diese freien Elektricitäten aus und beide Platten sind wieder auf dem Potentiale Null. Während der Condensator geschlossen ist erleidet das Potential somit nur an der Grenze von Zn und ZnO eine Änderung, die beiden Metalle aber befinden sich auf dem Potential der Erde, und eben desshalb ist es gleichgiltig ob der Schliessungsdraht isolirt oder abgeleitet ist. Unterbricht man nun die Schliessung und entfernt beide Platten von einander, so enthält das Platin eine Ladung freier $-El.$ Das Zink dagegen enthält weniger $-El.$ als im neutralen Zustande von der Oxydschichte gebunden wird und erscheint daher in gleichem Grade positiv wie das Platin negativ. Dieses Phänomen rein statistischer Induction ist es, mit dem man es im Volta'schen Fundamentalversuche zu thun hat.

Es ist selbstverständlich, dass die Arbeitsmenge, welche durch die eventuelle Ausgleichung der so gewonnenen $+$ und $-El.$ repräsentirt wird genau gleich und entgegengesetzt ist der bei der Trennung der Condensatorplatten entgegen der elektrischen Anziehung geleisteten Arbeit. Dass ferner, dem vorstehenden Beispiele gemäss, bei Anwendung von Zink, oder irgend einem oxydirbaren Metall und Platin, ersteres positiv und letzteres negativ wird, ist bekannt. Man ersieht weiter aus obiger Deduction, dass, wenn die Verbrennungswärme des betreffenden Metalles einer Potentialdifferenz von $2E$ äquivalent ist, die Ladung des Condensators einer Potentialdifferenz der beiden Platten $=E$ entspricht. Dass letzteres in Wirklichkeit zutrifft, habe ich für

eine Reihe von Metallen in der Eingangs erwähnten Untersuchung gezeigt.

Bestehen beide Platten aus oxydirbaren Metallen, so dass dem einen Oxyde das Potential E dem anderen e zukömmt, so entspricht die Ladung des Condensators der Differenz $E—e$. Haben die Oxyde der Metalle M_1, M_2, M_3 die Potentiale E_1, E_2, E_3, so ist die Ladung des Condensators $M_1 | M_2$ gemessen durch $E_1—E_2$, die von $M_2 | M_3$ unter übrigens gleichen Umständen durch $E_2—E_3$ und die von $M_1 | M_3$ durch $E_1—E_3$. In diesem Sinne gilt also wohl das Volta'sche Spannungsgesetz, aber man sieht leicht, dass das nur eine äusserliche Übereinstimmung ist, die das Wesen der Sache nicht berührt.

Es wäre nun Sache des Experimentes, zu zeigen, dass der Fundamentalversuch ein reines Inductionsphänomen ist. Zunächst wäre der Beweis zu liefern, dass, um beim früheren Beispiele zu bleiben, schon bei der Annäherung des Platins an das Zink eine Neuvertheilung der Elektricität in ersterem auftritt, also noch bevor der Contact geschlossen wird. Zu dem Zwecke wurde folgender Versuch gemacht.

VI. Versuch. — Eine isolirte Zinkplatte war in horizontaler Lage fix aufgestellt; ihr konnte von oben eine gleiche Kupferplatte beliebig genähert werden (das Cu vertritt also hier die Stelle des Pt in obigem Beispiele, da es weniger oxydirbar ist als Zn). Beide Platten wurden vor dem Versuch abgeleitet. Nun wurde die Cu-Platte der Zn-Platte genähert und mit dem Elektrometer verbunden; dieses gab +9 Sk. Ausschlag, entsprechend der im Cu frei gewordenen positiven Elektricität. Darauf wurde das Elektrometer sowie die Cu-Platte abgeleitet und letztere wieder vom Zn entfernt. Jetzt gab das Cu am Elektrometer —9 Sk. Ausschlag entsprechend der nun frei gewordenen, früher gebundenen Elektricität. Es ist somit die Electricitätserregung durch Induction zwischen Zn und Cu zweifellos. Das Zn gab nach dem Versuche natürlich die Ladung Null, da es während der ganzen Zeit isolirt war. Da diese Versuche sehr leicht und ohne besondere Hilfsmittel auszuführen sind, so kann ich weitere Zahlenangaben wohl unterlassen.

Es ist interessant zu sehen, wie man einen solchen Condensator lediglich durch Induction bis zu seinem vollen Werthe laden

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

kann, wobei ich unter letzterem jene Ladung verstehe, die derselbe bei directer metallischer Schliessung annimmt.

Wir haben gesehen, wie bei der Annäherung von Platin an Zink — um wieder zu dem einfacheren Beispiele zurückzukehren — in ersterem —*El.* gebunden, +*El.* frei wird. Es ist klar, dass die Menge der gebundenen —*El.* (die ja als schliesslicher Effect beobachtet wird) sehr wesentlich davon bedingt ist, ob der freien +*El.* des Platins und der freien —*El.* des Zinkes Abfluss gewährt wird oder nicht. Wären die beiden Platten ausserordentlich dick, so dass diese freien Elektricitäten sich sehr weit vom Orte der Induction entfernen könnten, so würde die Oxydschichte im Platin so viel negative Elektricität binden, als sie bei der gegebenen Entfernung der Platten überhaupt zu binden vermag. Sind aber die Platten verhältnissmässig dünn, so werden die schon vorhandenen freien Electricitäten auf ihnen das Induciren noch weiterer Mengen verhindern. Dem kann man auf zweierlei Weise abhelfen. Entweder man verbindet die Platten metallisch, so dass die freien Elektricitäten sich annuliren, oder man leitet beide Platten zur Erde, in jedem Falle ist der Condensator voll geladen. Wählt man den zweiten Weg, so ist es ganz gleichgiltig, welcher Art die Erdleitungen sind, die benützt werden; die Erde wirkt einfach als unendlich grosses Reservoir.

Dass hierbei der Contact keine irgend wesentliche Rolle spielt, davon überzeugt man sich folgendermassen. Gesetzt, die beiden Platten seien einander bis auf eine bestimmte Distanz isolirt genähert; dann hat das Zn freie —*El.* das Pt freie +*El* Leitet man nun das Zn zur Erde, so dass dessen freie —*El.* verschwindet, so kann dafür im Pt offenbar eine kleine Menge —*El.* neu gebunden und ebenso viel +*El.* neu frei werden. Isolirt man nun das Zn wieder und leitet dafür das Pt ab, so verschwindet dessen freie +*El.* und es ist klar, dass in Folge dessen im Zn abermals eine kleine Partie —*El.* frei wird. Nun kann man wieder das Zn ableiten u. s. f. Durch diese successiven Inductionen nähert sich die Ladung assymptotisch dem vollen Werthe, ohne dass je beide Metalle gleichzeitig abgeleitet wären. In dieser Form wirkt der Volta'sche Condensator einfach als Influenzmaschine. Der folgende Versuch mag als Illustration des eben Gesagten dienen.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

VII. Versuch. — Die Kupferplatte eines Zn-Cu-Condensators, konnte jedesmal der Zinkplatte bis auf dieselbe Distanz genähert werden; die isolirende Substanz des Condensators war ausschliesslich Luft. Es wurde am Elektrometer die im Cu gebundene —*El.* beobachtet, nachdem das Cu dem Zn genähert, abgeleitet und wieder gehoben war, oder nachdem alternirend das Cu, Zn, und wieder das Cu abgeleitet wurde. Ersterer Process ist im Nachfolgenden mit einmaligem, letzterer mit zweimaligem Ableiten bezeichnet; bei dreimaliger Ableitung wurde alternirend das Cu, Zn, Cu, Zn, Cu mit der Erde verbunden u. s. f. Da es hier nicht auf eine genaue Messung ankommt, sondern es sich bloss um das allmälige Anwachsen der Ladung handelt, so sind für das Elektrometer einfach die halben ersten Ausschläge angegeben.

Ableitungen	Ausschlag	Ableitungen	Ausschlag
1 =	— 6·0	9 =	— 32·5
2 =	— 11·0	10 =	— 33·5
3 =	— 15·5	12 =	— 35·0
4 =	— 18·5	15 =	— 40·0
5 =	— 24·5	20 =	— 42·0
6 =	— 27·5	25 =	— 42·0
7 =	— 29·5	30 =	— 42·0
8 =	— 31·0		

Bei directer metallischer Schliessung ergab der Condensator den Ausschlag = —42·0. Es hatte sich derselbe somit durch zwanzigmaliges alternirendes Ableiten bis zum vollen Werthe geladen, ohne dass ein Contact beider Platten stattgefunden hätte.

Es wird, wie oben schon bemerkt wurde, die Ladung des Condensators in dem Masse beschleunigt, als den freien Elektricitäten des Zn und Cu Abfluss gewährt wird. Wäre jede dieser Platten mit einem unendlich grossen isolirten Leiter in Verbindung, so müsste schon durch einmalige Annäherung der Platten aneinander und darauf folgende Lostrennung von den grossen Leitern der Condensator voll geladen sein. Man kann diesem Zustande sich nähern, wenn man eine derartige Verbindung der Platten mit grösseren Leitern herstellt. Aus der folgenden Versuchsreihe wird schon die Wirkung ersichtlich, welche eine mit dem Zn verbundene Zn-Platte von 4600□ Ctm. Oberfläche

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

hat, die übrigens natürlich isolirt aufgestellt war, und während des ganzen Versuches mit dem Zn in Verbindung blieb.

Die Cu-Platte war wie im früheren Versuche ohne Hilfsplatte. Die Öffnung des Condensators war genau so gross wie vorher. Es ergab sich das folgende Resultat.

VIII. Versuch.

Ableitungen	Ausschlag	Ableitungen	Ausschlag
1 =	— 14·5	6 =	— 36·0
2 =	— 18·0	7 =	— 37·5
3 =	— 22·0	8 =	— 40·5
4 =	— 27·5	9 =	— 42·0
5 =	— 34·0	10 =	— 42·0

Die directe Schliessung des Condensators ergab gleichfalls den Werth —42·0. Unter Anwendung der Hilfsplatte tritt somit die volle Ladung schon bei 9maligem Ableiten ein, ohne Hilfsplatte erst bei 20 Ableitungen. Verbindet man auch das Cu mit einer gleichen Hilfsplatte (aus Cu), so tritt die volle Ladung schon bei 6 Ableitungen auf. [Es ist natürlich vollkommen gleichgiltig, aus welchen Metallen diese Hilfsplatten bestehen, ich habe diese genommen, weil ich sie gerade von früheren Versuchen her zur Hand hatte.] Statt der Hilfsplatten kann man natürlich auch mit gutem Erfolge Condensatoren verwenden und als solcher fungirt am bequemstem das Elektrometer selbst. Lässt man während der Ableitungen das Elektrometer mit dem Cu in Contact, und ist das Zn ganz ohne Hilfsplatte, so genügen 2—3 Ableitungen, um die volle Ladung des Condensators zu erzielen. Während der Ableitungen selbst wird das Electrometer nicht wesentlich in Bewegung gesetzt, da man dieselben beliebig schnell hinter einander machen kann; erst beim Öffnen des Condensators zeigt sich der ganze Ausschlag. In dieser Form hat der Versuch viel Überraschendes.

Es folgen nun noch einige Versuche die deutlich zeigen, dass die Ladung eines Condensators nicht in Folge des Contactes heterogener Metalle eintritt, sondern in Folge der Induction, die zwischen solchen Metallen Platz greift.

IX. Versuch. — Die beiden Condensatoren *A* und *B* bestanden aus den Platten 1, 2 und 3, 4, wovon 1, 3 und 4 Kupfer- 2 eine Zinkplatte war. *A* war somit ein Zn | Cu-Condensator,

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

B ein Cu | Cu-Condensator. Die Platte 2 ist dauernd abgeleitet; die abhebbaren Platten 1 und 3 sind durch je 3 Paraffinpunkte von den unteren Platten isolirt. Hat man zuvor Alles abgeleitet, setzt dann 1 auf 2 und 3 auf 4, verbindet ferner momentan die beiden Cu-Platten 1 und 3, so ist dadurch jeder der beiden Condensatoren geladen. Die Prüfung von 1 am Elektrometer ergab —15 Sk., die Platte 3 zeigte dafür die entsprechende positive Ladung. In diesem Falle tritt demnach wieder eine Ladung ohne Contact heterogener Metalle auf. Die Erklärung ist nach der Inductionstheorie sehr einfach. Die durch die Induction zwischen 1 und 2 in 2 erzeugte freie —*El.* hat Abfluss zur Erde, die in 1 erzeugte freie +*El.* aber in den Condensator II. Je nach der Capacität des letzteren wird daher die Ladung von I. eine mehr oder weniger vollständige sein. Da im vorliegenden Falle, um unfreiwillige Metallberührungen zu verhindern, die Plattendistanzen ziemlich bedeutend waren, so war auch der Condensator I noch ziemlich weit von seiner Sättigung. Bei directer Schliessung von 1 und 2 gab ersteres den Ausschlag —28 Sk.

X. Versuch. — Es wurde die Platte 1 des vorhergehenden Versuches durch eine Zinkplatte ersetzt, so dass also I ein Zn-Zn-Condensator, II ein Cu-Cu-Condensator ist. 2 war wieder abgeleitet 1, 3 und 4 isolirt. Verbindet man nun 1 mit 3 und prüft dann beide Platten am Elektrometer, so ist das Resultat Null. Es tritt also in diesem Falle trotz des Contactes von Zink und Kupfer keine Ladung der Condensatoren ein, da eben zwischen Zn und Zn einerseits und zwischen Cu und Cu andererseits keine Induction auftritt.

Diese Versuche geben auch die Erklärung eines bekannten Experimentes. Wenn man bei der Anordnung von Versuch IX 1 mit 3 und 2 mit 4 verbindet, so sind I und II geladen. Man hat diese Ladung bisher dem Contacte von 2 und 4 zugeschrieben; dieser Contact hat aber in Wahrheit keinen anderen Einfluss, als es den in 1 und 2 frei gewordenen Elektricitäten zu ermöglichen, sich an den Platten 3 und 4 vollständig zu binden.

XI. Versuch. — Es ist naheliegend, einen Zn-Cu-Condensator in der Weise zu laden, dass man das Zn mit einer Platte eines Zn-Zn-Condensators, das Cu ebenso mit einem Cu-Cu-Condensator verbindet. In diesem Falle hat man wieder keinen

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Contact verschiedener Metalle, und es ist den freien Inductionselektricitäten Abfluss in die beiden Condensatoren gestattet. Bei meiner Anordnung erhielt ich bei Prüfung des Cu den Ausschlag —19·5 Sk. Verbindet man dagegen die 3 Condensatoren, so dass man das Cu des mittleren zum Zn-Condensator, das Zn aber zum Cu-Condensator leitet, so bleibt der Effect — trotz des jetzt vorhandenen Contactes heterogener Metalle — vollständig derselbe. Das Cu gab am Elektrometer geprüft — 20·0 Sk. Ausschlag.

XII. Versuch. — Wenn die Inductionstheorie richtig ist, so muss sich die Wirkung einer Zinkplatte dadurch imitiren lassen, dass man eine unoxydirte Metallplatte mit einer dünnen Schichte eines Isolators überzieht und diesen, etwa durch Reibung, elektrisch macht. Das gelingt auch vollständig. Wenn man z. B. von zwei gleichen Kupferplatten die eine mit einem äusserst feinen Schellacküberzuge versieht und diesen reibt, so zeigen beide Platten qualitativ alle Phänomene eines Zn-Cu-Condensators. So z. B. das Laden durch alternirendes Ableiten etc. Da jedoch Schellack durch's Reiben negativ wird, während die Metalloxyde positiv sind, so erhält man natürlich dem Vorzeichen nach, die entgegengesetzten Ladungen.

Wenn man nach allen vorstehenden Versuchen den Oxydschichten der Metalle beim Volta'schen Experimente die einzige meritorische Wirkung zuschreiben muss, so liegt der Gedanke nahe durch Beseitigung derselben zwei Metalle, z. B. Zink und Kupfer, indifferent gegen einander zu machen. Es ist klar, dass alle Versuche, die dahin gehen, die Metalle in solchen Gasen zu untersuchen, durch welche sie nicht angegriffen werden, etwa in Wasserstoff, ohne Resultat bleiben müssen, da trotz aller vorangegangenen Reinigung die Oxydschichten längst wieder gebildet sind, bevor die Metalle in die indifferente Atmosphäre gebracht werden. Und da es sich hier eben um ein Phänomen statischer Induction handelt, so ist es gleichgiltig, ob sie dann weiter in Sauerstoff oder Wasserstoff sich befinden.

Es würden aber zwei Wege zur Erreichung des Zieles sich bieten. Entweder man entfernt die Oxyde gänzlich, oder beseitigt doch ihre elektrische Ladung. Was den ersteren Fall anlangt, so kommt man nicht sehr weit. Eine Reinigung mit Schmirgelpapier und dergleichen ist nur statthaft, wenn das Metall nachher noch

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

irgend einer Procedur der Ableitung, etwa durch Bestreichen mit einer Flamme unterzogen wird, denn durch das Reiben werden am Metall solche Quanitäten von Elektricität erzeugt, dass ihr Ursprung nicht zu verkennen ist. Das Ableiten aber erfordert mehr Zeit als zur Neubildung einer wenn auch sehr feinen Oxydschichte erforderlich ist. Am besten gelingt die Beseitigung der Oxyde durch Abdrehen der Platten auf der Drehbank. Wenn man diesen Process mit Vorsicht durchführt, namentlich unter Vermeidung des Contactes zwischen Metall und irgend einem feuchten Leiter, sowie unter Vermeidung von Reibung der Drehspäne am Metall, so nimmt das so gereinigte Metall in der Spannungsreihe eine Stellung beträchtlich näher dem negativen Ende derselben ein. Im Folgenden ist ein Beispiel dafür gegeben. Es wurde die Zinkplatte eines Zn-Cu-Condensators abgedreht, und die Ladung der Kupferplatte mit ihr in unmittelbarer Aufeinanderfolge bestimmt. Es war beim ersten Versuch der Ausschlag des Kupfers = —60 Sk., dann successive —85, —100, —125. Es war also unmittelbar nach der Reinigung das Zink viel weniger positiv als wenige Minuten später.

Besser als die Beseitigung der Oxydschichten selbst, gelingt die Beseitigung ihrer elektrischen Ladungen. Das beste Mittel einen Isolator unelektrisch zu machen, ist wohl das Bestreichen desselben mit einer Flamme. Wenn man versucht, z. B. eine elektrische Paraffinschichte zu entladen, so findet man, dass es nicht genügt nur die Oberfläche derselben mit der Flamme zu überfahren, sondern man muss die ganze Schichte umschmelzen. Gleicherweise werden wir erwarten müssen, dass zum Entladen der Oxydschichten ziemlich bedeutende Erwärmungen erforderlich sind. Eine jede solche Erwärmung nähert aber auch das Metall sehr beträchtlich dem negativen Ende der Spannungsreihe. Das bestätigen die folgenden Versuche. Die Zn-Platte eines Zn-Cu-Condensators wurde frisch abgedreht und auf circa 200° C. erwärmt; das Kupfer gab damit —50 Sk. Ausschlag, d. h. das Zn war noch immer positiver als Kupfer, es war somit seinem Oxyde noch keineswegs alle Elektricität entzogen. Nach der Abkühlung auf Zimmertemperatur, gab das Cu den Ausschlag —150 Sk. und nach 24 Stunden —250 Sk. Man sieht, wie durch die theilweise entladene Oxydschichte hindurch die Oxydation

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

des Zinkes sich fortsetzt, und dasselbe dabei immer mehr und mehr gegen das positive Ende der Spannungsreihe rückt.

Eine Temperaturerhöhung auf circa 300° C. genügt aber schon um das Zn beträchtlich negativer als Kupfer zu machen. Mit einer solchen Zn-Platte gab das Cu den Ausschlag +50 Sk. und nach Abkühlung +10 Sk. Nach einer weiteren halben Stunde ±0, nach 2 Stunden —25 Sk. und nach 24 Stunden —63 Sk., welcher Werth constant blieb. Man sieht hier deutlich den, durch die schon vorhandene Oxydschichte allerdings gehinderten, Fortschritt der Oxydation.

Man wäre vielleicht versucht zu glauben, dass dem reinen Metall bei verschiedenen Temperaturen eine verschiedene Stellung in der Spannungsreihe zukomme — eine Annahme, die mit Rücksicht auf die Thermoströme jetzt vielfach gemacht wird — dem ist aber keineswegs so. Erstlich zeigt der vorstehende Versuch schon, dass bei derselben Temperatur das Cu gegen das Zn einmal positiv und einmal negativ ist; ferner kann man sich leicht davon überzeugen, dass die Ladung eines Condensators nicht alterirt wird, wenn man eine der Schliessungsstellen auf höhere Temperatur bringt. Ich habe die Verbindung der Zn- und Cu-Platte meines Condensators durch einen Platindraht hergestellt und die Contactstelle Cu|Pt auf circa 150° C. erwärmt, ohne dass die Ladung desselben irgend anders ausgefallen wäre als in gewöhnlichem Zustande. Die Wirkung der Erwärmung manifestirt sich also nicht an den Contactstellen der ungleichen Metalle, sondern an den sich gegenüberstehenden inducirenden Flächen.

Ich habe schliesslich versucht, die Oberfläche einer Zinkplatte durch Amalgamirung wenigstens für kurze Zeit und theilweise zu reinigen. Mit einer solchen frisch abgedrehten und frisch amalgamirten Zinkplatte gab eine Cu-Platte, die durch 3 Paraffinpunkte von ihr getrennt war, die folgenden Werthe:

Zeit in Minuten	Ausschläge
$^1/_2$	— 10 Sk.
2	— 21
6	— 30
10	— 32
15	— 33
20	— 33

Letzterer Werth blieb constant. Man sieht, dass schon eine halbe Minute nach Herstellung der frischen Zinkfläche die Oxydation so bedeutend war, dass das Zn gegen Cu positiv erscheint. Doch ist das Fortrücken des Zinkes mit der Oxydation gegen das positive Ende der Spannungsreihe auch hier — ohne Anwendung von Temperaturerhöhung — sehr deutlich. Nach der Contacttheorie müsste dagegen die Oxydation ein Metall gegen das negative Ende der Spannungsreihe zu verschieben.

Es erübrigt noch auf die Besprechung einiger Phänomene einzugehen, die vom Standpunkte der hier gegebenen Theorie eine wesentlich andere Deutung erfahren müssen, als ihnen bisher gegeben wurde. Hierher gehört zunächst die von R. Kohlrausch angegebene Methode zur Bestimmung der Spannungsdifferenz zweier Metalle. Diese Methode ist volkommen correct, allein die Erklärung, die bisher dafür gegeben wurde, bedarf einer wesentlichen Änderung; und da ich mich in meiner Eingangs erwähnten Arbeit gleichfalls dieser Methode bediente, so ist es nothwendig, die Richtigkeit derselben auch ohne Contacttheorie zu erweisen. Diese Methode besteht bekanntlich darin, dass man aus den zu untersuchenden Metallen z. B. Zn und Cu einen Condensator bildet, und diesen durch ein Daniell'sches Element einmal in diesem und ein zweites Mal in entgegengesetztem Sinne schliesst. Man erhält auf diese Weise Ladungen, entsprechend den Potentialdifferenzen Zn | Cu + D und Zn | Cu — D (unter D den Werth des Daniell verstanden) woraus der gesuchte Werth $\frac{Zn \mid Cu}{D}$ bestimmt werden kann.

Kohlrausch gibt vom Standpunkte der Contacttheorie dafür folgende Erklärung. Der Werth *D* entspricht der Spannungsdifferenz an den Enden des Systemes Cu | F | Zn | Cu und dieser Werth unterscheidet sich von dem eines unvollständigen oder offenen Elementes Cu | F | Zn um den Betrag Zn | Cu. Ist also das Zn des Daniell mit dem Zn des Condensators verbunden, so ist die Spannungsdifferenz gleich — D — Cu | Zn = Zn | Cu — D. Wird aber das Cu des Daniell mit dem Zink des Condensators verbunden, so hat man die Spannungsdifferenz Zn | Cu + D. Man

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

kommt also in der That zu obigem Resultate. Man kommt aber auch vom Standpunkte der Inductionstheorie ohne Weiteres dahin und zwar ohne falsche Annahme. Denn est nicht wahr, dass die Spannung des Systems Cu | F | Zn | Cu eine andere ist als die des Systems Cu | F | Zn, beide Spannungen sind das, was man 1 Daniell nennt. Man hat es im vorliegenden Falle einfach mit der Summirung zweier Wirkungen zu thun: mit der Ladung beider, durch das Element verbundener Platten, entsprechend der Induction zwischen Zn und Cu im Betrage von Zn | Cu und zweitens mit der Ladung beider Platten durch die Pole des Daniell entsprechend dem Werthe *D*. Da nun beim Volta'schen Versuch das Zn positiv wird, im Daniell'schen Elemente aber negativ, so hat man bei Verbindung von Zink und Zink Zn | Cu — D, im andern Falle Zn | Cu + D. Es ist also diese Methode, wenn auch falsch interpretirt, vollkommen richtig.

Ich will hier noch auf einen älteren und sehr bekannten Versuch W. Thomson's eingehen, der die Contactkraft zwischen Zink und Kupfer zeigen soll. Über zwei horizontal gestellten Halbscheiben aus Zn und Cu, schwebt horizontal eine Aluminiumnadel, die sich vom Centrum der Scheiben bis zu deren Peripherie erstreckt. Ihre Ruhelage ist über der Verbindungslinie von Zn und Cu. Da diese metallisch mit einander verbunden sind, so gibt die Nadel einen Ausschlag an, sobald sie stark elektrisirt wird, und zwar weicht sie bei + Ladung gegen das Cu zu ab. Die Erklärung dieser Erscheinung ohne Zuhilfenahme der Contacttheorie liegt auf der Hand. Es findet eben eine Induction zwischen der Nadel und den durch die Oxydation ungleich stark electrischen Scheiben statt und zwar wird die +Ladung der Nadel mehr —Elektricität in dem schwächer positiven Cu induciren, als im stärker positiven Zn. Es wird sich somit die Nadel gegen das Cu zu bewegen müssen, wie es auch der Fall ist. Dass man es hier mit ganz demselben Inductionsphänomen zu thun hat, wie beim Volta'schen Versuch davon überzeugt man sich auch, wenn man die beiden Metallscheiben von der Erde und von einander isolirt. Auch dann kann keine Stellung der Nadel gefunden werden, wo die Umkehrung ihrer Ladung nicht eine Änderung ihrer Stellung zur Folge hätte; und zwar bewirkt jetzt wieder eine +Ladung einen Ausschlag gegen das Kupfer. Die Ausschläge sind aber in

diesem Falle beträchtlich kleiner, da jetzt den inducirten freien Elektricitäten kein Ausgleich oder Abfluss gestattet ist.

In dieselbe Kategorie von Versuchen gehört unter anderem auch ein Experiment von Henrici,[1] der das Vorhandensein von Contactelektricität ohne Hilfe eines Condensators zeigen soll. Ein Zink- und Silberstreifen stehen einander parallel in verticaler Lage gegenüber und sind metallisch verbunden; von oben hängt zwischen beide ein Goldblättchen, das, wenn stark geladen, einen Ausschlag anzeigt. Ist die Ladung positiv, so bewegt es sich gegen das Silber zu. Die Erklärung dieses Versuches ergibt sich von selbst, ganz analog der, des Thomson'schen; beide Versuche sind dem Wesen nach vollkommen identisch.

Ich glaube, dass die Resultate der vorstehenden Untersuchungen zur Genüge beweisen, dass es keine elektromotrische Kraft des Contactes gibt; würde man für eine Reihe sich berührender Metalle das Potentialdiagramm entwerfen, so erhielte man eine gerade Linie, die durchwegs demselben Potentiale entspricht und zwar dem Werthe Null, wenn irgend eines der Metalle abgeleitet ist. Das Diagramm der auf den Metallen befindlichen Oxydschichten wäre aber durch eine gebrochene Linie dargestellt und zwar, wenn die Metalle nach der Spannungsreihe geordnet sind, durch eine vom positiven Ende stufenweise abfallende gebrochene Linie, deren Ordinate am negativen Ende den Werth 0 erreicht. Längs eines jeden Metalles wäre die Linie parallel der Abscissenaxe, also parallel der Nulllinie der Potentiale, und beim Übergang von einem Metall zum anderen, würde die Ordinate um einen bestimmten Betrag sinken. Für die Metallcombination Zink-Eisen-Kupfer-Silber-Platin, würden die Ordinaten der betreffenden Linienstücke den Potentialen 0·88, 0·70, 0·37, 0·06, 0·00 entsprechen. Die respectiven Oxydationswärmen dieser Metalle sind 42·7, 34·1, 18·6, 3·0, 0·0.

[1] Pogg. Ann. LXIV.